

2

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-009760

(43)Date of publication of application : 18.01.1994

(51)Int.Cl.

C08G 63/02  
C08G 18/42  
C08G 63/64  
C08G 69/44  
C08J 5/18

(21)Application number : 05-076426

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 11.03.1993

(72)Inventor : GRIGAT ERNST  
DUJARDIN RALF  
TIMMERMANN RALF  
RAST HANS-GEORG DR

(30)Priority

Priority number : 92 4208360 Priority date : 16.03.1992 Priority country : DE

## (54) THERMOPLASTIC BLOCK COPOLYESTER CAPABLE OF BEING COMPOSED FOR USE AS PACKAGING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermoplastically workable copolymer capable of being composted by incorporating a specified amt. of partially crystalline soft segments formed from an aliphatic ester having a melting temp. in a specified rang and amorphous hard segments.

CONSTITUTION: The thermoplastically workable copolymer capable of being composited, consists of partially crystalline soft segments formed from an aliphatic ester having 30-200° C melting temp. and amorphous hard segments. The soft segments occupy 70-95 wt.% of the total amt. The copolymer has an average mol.wt.(Mw) of 15,000-1,000,000. When 1 g of the copolymer is put in 250 ml ASTM nutritious salt soln. of pH 6.8 with 2 ml extract of gardening compost inoculated and the soln. is shaken at 37° C and 220 r.p.m. while introducing air, at least 30 mg/l biomass is formed within two weeks.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.04.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-9760

(43)公開日 平成6年(1994)1月18日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 G 63/02	N L K	7107-4 J		
18/42	N D W	8620-4 J		
63/64	N Q B	7107-4 J		
69/44	N S R	9286-4 J		
C 0 8 J 5/18	C F D	9267-4 F		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平5-76426	(71)出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESELLS CHAFT ドイツ連邦共和国51368 レーヴァークー ゼン1番バイエルヴェルク
(22)出願日	平成5年(1993)3月11日	(72)発明者	エルンスト・グリガト ドイツ連邦共和国デー5090レーフエルクー ゼン・マズレンシュトラッセ21
(31)優先権主張番号	P 4 2 0 8 3 6 0 . 5	(72)発明者	ラルフ・ドゥヤルデイン ドイツ連邦共和国デー4156ビリツヒーアン ラート・ホーホハイデベーク35
(32)優先日	1992年3月16日	(74)代理人	弁理士 小田島 平吉
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 包装材料として使用する堆肥化し得る熱可塑性ブロックコポリエステル

(57)【要約】

【目的】 堆肥化し得る熱可塑的に加工可能な共重合体の製造方法及び該共重合体から得られ、特に包装用として好適な成形物品を提供する。

【構成】 30℃ないし200℃の間の熔融範囲を有する脂肪族エステルから形成された部分的に結晶性の軟質セグメント及び無定形の硬質セグメントから成り、軟質セグメントの割合が70重量%ないし95重量%を占めることを特徴とする、堆肥化し得る熱可塑的に加工可能な共重合体が製造される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 30℃ないし200℃の間の熔融範囲を有する脂肪酸エステルから形成された部分的に結晶性の軟質セグメント及び無定形の硬質セグメントから成り、軟質セグメントが合計量に対して70重量%ないし95重量%の割合を占める共重合体であって、該重合体は15,000ないし1,000,000の平均分子量(M<sub>w</sub>、標準試料としてポリスチレンを用いたm-クレゾール中でのゲルクロマトグラフィーにより測定)を有し、及び該共重合体1gを6.8のpH値を有する250m

lのASTM栄養塩溶液に入れ、園芸の堆肥の抽出物2mlを接種し、空気を導入しながら37℃で220rpmで振盪すると最高2週間以内に少なくとも30mg/lのバイオマスを生じることとを特徴とする、堆肥化し得る熱可塑的に加工可能な共重合体。

【請求項2】 1,500ないし3,000の平均分子量(M<sub>n</sub>、OH価の測定により確認される)を有するヒドロキシ末端脂肪酸エステルから形成された75重量%ないし85重量%のエステルセグメント、及びジフェノール及びカーボネート供与体から製造できる15重量%ないし25重量%のカーボネートセグメントから成ることを特徴とするコポリエステルカーボネート。

【請求項3】 600ないし2,000の平均分子量(酸価を測定することにより確認される)を有する多価の脂環式又は脂肪酸カルボン酸及び多価の脂環式又は脂肪酸アルコールから製造されたカルボキシル末端脂肪酸エステルから形成されたエステルセグメント、及び脂肪酸及び/又は脂環式ジイソシアネートから随意多価イソシアネートとの混合物中で製造できることを特徴とするコポリエステルアミド。

【請求項4】 請求項1ないし3に記載の物質から製造されたフィルム、熱成形品、成形体及び発泡体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明の目的は30℃ないし200℃、好適には40℃ないし120℃の間の熔融範囲を有する脂肪酸エステルから形成された部分的に結晶性の軟質セグメント及び無定形の硬質セグメントから成り、軟質セグメントは合計量に対して70重量%ないし95重量%、好適には75重量%ないし85重量%の割合を占めることを特徴とする堆肥化し得る熱可塑的に加工可能な共重合体の製造であり、本発明による共重合体は15,000ないし1,000,000、及び好適には25,000ないし400,000の平均分子量(M<sub>w</sub>、標準試料としてポリスチレンを用いたm-クレゾール中でのゲルクロマトグラフィーにより測定)を有し、及び本発明による共重合体1gを6.8のpH値を有する250mlのASTM栄養塩溶液に入れ、園芸堆肥の抽出物2mlを接種し、空気を導入しながら37℃で220rpmで振盪する(Swirling)と最高2週間以内に

少なくとも30mg/lのバイオマスを生じ、及び好適には同じ条件下で最高4週間以内に少なくとも15重量%の重量減を呈することを特徴とする、堆肥化し得る熱可塑的に加工可能な共重合体である。

## 【0002】

【従来の技術】熱可塑性エラストマーの構造は専門分野の文献中に“高度の伸長性及び低い二次転移温度(TG値)を有する柔軟及び弾性的なセグメント及び結晶化が可能で低い伸長性、高いTG値を有し、会合体(架橋)を形成する傾向を持つ硬質セグメントが同時に存在する”ものとして記載されている(W. Hofmann, “Thermoplastische Elastomere-Stoffklassen und Versuch einer Klassifikation”, Kunststoffe 77(1987)765-776 参照)。

【0003】純粋な脂肪酸生分解性ポリ(エステルカーボネート)は既知であるが、その製造には経費がかかる。それらは専ら外科的な縫合材料として使用されるものと記載されており、それらの堆肥化可能性については触れられていない(B. C. Benice-wics, P. K. Hopper, J. Bioact. Comp. Polym. 6(1991)64、米国特許第4,429,080号)。

【0004】乳酸、ジアミン及びジカルボン酸ジクロリドから(米国特許第4,343,931号;米国特許第4,529,792号)又はカプロラクトン及びカプロラクタムから(特開昭54-119,593号、特開昭54-119,594号)形成された生分解性ポリ(エステルアミド)も同様に周知である。しかしそれらは製造に経費がかかる。

【0005】ジカルボン酸及びジアルコールの脂肪酸ポリエステルの生分解性も周知(例えば欧州特許EP0,452,111参照)である。これらも製造に極めて費用がかかる。この方法で製造された生成物の工学的特性には特に利点はない。

【0006】酸末端脂肪酸エステルプレポリマーと芳香族ジイソシアネートとの反応によるポリ(エステルアミド)は周知(例えば米国特許第4,129,715号、欧州特許EP0,275,988参照)である。これらの材料の生分解性は言及されていない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】脂肪酸ヒドロキシ末端エステルプレポリマーとポリカーボネートとのエステルカーボネートプレ縮合体(例えばドイツ特許DE3,529,984参照)又は2重量%ないし70重量%のエステルを有するポリ(エステルカーボネート)は既知である(例えばドイツ特許DE2,726,417又は欧州特許EP0,127,842参照)。しかしそれらから得られる物質は本発明に記載される物理的構造に対応する

ものではなく、それらは160℃ないし250℃の融点を有する部分的に結晶性の硬質セグメントを有している（部分的な結晶性はドイツ特許DE 2,636,783に詳細に記載されている）。それらから得られる物質の生分解性は言及されていない。更に高融点の結晶性セグメントは良好な生分解性を大いに阻害するものである（Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第2版, 第2巻, 223, Wiley & Sons, ニューヨーク, 1988, 所載のS. J. Huang, Biodegradable Polymers）。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】極めて驚くべきことには、その硬度及び形態上熱可塑性エラストマーと見なされるべきであるが、結晶性の硬質セグメントに関しては上記の定義と相反する（W. Hofmann, "Thermoplastische Elastomere- Stoffklassen und Versuch einer Klassifikation", Kunststoffe 77 (1987) 765-776) 高比率の脂肪族エステルを含むコポリエステルを合成することが可能となった。これは無定形として知られている（Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第2版, 第11巻, 655, Wiley & Sons, ニューヨーク, 1988, 所載のD. Freitag, U. Grigo, P. R. Mueller, W. Novertnet: Polycarbonates）芳香族カーボネートのような無定形の硬質セグメントを使用することによって達成された。

【0009】予期しないところであり、且つ既知のカーボネートが多い系（ドイツ特許DE 2,636,783）と比較して新規なことは、相分離を保持すると同時に150℃以上のカーボネートの二次転移温度の消失である。

【0010】既知のカーボネートが多い系（ドイツ特許DE 2,636,783）と関連して同様に驚くべく且つ予期しない点は、本発明による共重合体の比較的高い安定性と関連性のある微結晶構造の出現である。その粗大な樹枝晶（dendrite）構造は熔融した試料の冷却後は二度と再生しない、40重量%以上のカーボネートセグメントを有する既知のカーボネートが多い系と対照的に、安定な微結晶構造は冷却後も保持される。更にカーボネートが多い（カーボネートセグメントが60重量%）系は無定形である。本発明によるコポリ（エステルカーボネート）の結晶性部分は脂肪族エステルセグメントから成るが、無定形のセグメントはエステルセグメント又はカーボネートセグメントから成ることができる。いずれも優先的傾向はないので、総ての方向に対して一定の安定性が保証される。

【0011】本発明による共重合体のエステルセグメントは導入される硬質セグメント又は使用される製造方法により少なくとも一つの下記の形式の化合物を含んで成る：

1. 600ないし2000、及び好適には800ないし1300の範囲のMn（数平均分子量）を有する幾つかの、好適には二つのCOOH末端基を有するオリゴエステルであり、例えば多価の、好適には二価の、随意追加される三価のアルコールと、多価の、好適には二価の、随意追加される三価のカルボン酸との触媒の存在における、又は好適には無触媒の熔融縮合のような文献上既知の反応により製造されたもの。遊離のカルボン酸の代わりに対応するカルボン酸クロリド、カルボン酸無水物又は低級アルコールのカルボン酸エステルもこれらのオリゴエステルを製造するのに使用することができる。

【0012】多価アルコールは脂肪族又は脂環式アルコールであり、好適には直鎖状脂肪族アルコールである。幾つか例を挙げれば：エチレングリコール、プロピレングリコール-1,3、ブタンジオール-1,4、ペンタンジオール-1,5及びヘキサンジール-1,6である。

【0013】多価ジカルボン酸は脂肪族又は脂環式カルボン酸であり、好適には直鎖状脂肪族カルボン酸である。幾つか例を挙げれば：コハク酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバチン酸及び好適にはアジピン酸である。

【0014】一定の酸の過剰量を選択することによって、カルボキシ末端基の含量及びそれにより“平均分子量”が調節される。これは“酸価”を測定することにより確認することができる。

【0015】2. 1000ないし4000、及び好適には1800ないし2800の範囲のMn（数平均分子量）を有する幾つかの、好適には二つのヒドロキシル末端基を有するオリゴエステルであり、例えば多価の、好適には二価の、随意追加される三価のアルコールと、多価の、好適には二価の、随意追加される三価のカルボン酸とのテトラブチルチタンのような触媒の存在における熔融縮合のような文献上既知の反応により製造されたものの。

【0016】遊離のカルボン酸の代わりに対応するカルボン酸クロリド、カルボン酸無水物又は低級アルコールのカルボン酸エステルもこれらのオリゴエステルを製造するのに使用することができる。

【0017】多価アルコールは脂肪族又は脂環式アルコールであり、好適には直鎖状脂肪族アルコールである。幾つか例を挙げれば：エチレングリコール、プロピレングリコール-1,3、ペンタンジオール-1,5及び好適にはブタンジオール-1,4、及びヘキサンジール-1,6である。

【0018】多価ジカルボン酸は脂肪族又は脂環式カルボン酸であり、好適には直鎖状脂肪族カルボン酸である。幾つか例を挙げれば：コハク酸、スベリン酸、アゼ

ライン酸、セバチン酸及び好適にはアジピン酸である。

【0019】一定のアルコールの過剰量を選択することによって、ヒドロキシル末端基の含量及びそれにより“平均分子量”が調節される。これは“OH価”を測定することにより確認することができる。

【0020】本発明による硬質セグメントは例えば少なくとも一種の下記の形式の化合物から成ることができる：

1. カーボネート供与体とジフェノールから形成されたオリゴカーボネート。適当なジフェノールはポリカーボネート化学上既知であり、例えばドイツ特許DE 2, 636, 783に表示されており、堆肥化可能性の点から見ればハロゲンを含まないものが好適であり、例えばビス(ヒドロキシフェニル)／アルカン、特に2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、又は1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンのようなビス(ヒドロキシフェニル)シクロアルカンが挙げられる。

【0021】好適なカーボネート供与体もポリカーボネート化学上既知であり、好適にはジフェニルカーボネート又はホスゲンである。

【0022】2. 多官能性、好適には二官能性であり、最高1, 000の分子量を有する脂肪族又は脂環式イソシアネートとの反応によりオリゴエステルの酸末端基から形成されたアミドセグメント。イソシアネートとしてはジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート又は(3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチル

\*ル)シクロヘキシルジイソシアネートが好適である。

【0023】イソシアネートそれ自体の代わりに、可逆的に開裂可能なイソシアネートの誘導体(例えば低級モノアルコールとのウレタン)のようなイソシアネートを放出する適当な化合物も使用することができる。

【0024】本発明による堆肥化可能性の特性は下記のように定義される：試験される重合体を園芸堆肥からの微生物の混合物と共に、ASTM G 22(組成は表1に示される)による液体中に37℃で攪拌(220rpm)及び通気しながらインキュベートする。更に1リットルのエルレンマイヤーフラスコに入れた250mlの栄養塩溶液中で、各1平方cmの面積を有する区域に置かれた約1gの重合体に、100mlの栄養塩中の10gの園芸堆肥の懸濁液2mlを接種する。予め細かい篩を用いて堆肥懸濁液から大きい粒子を除去する。接種された物質の乾燥物含量(DS)は約50mgの量である。重合体試料の非生物学的損失量を測定するための対照として、HgCl<sub>2</sub>(500mg/l)を含む堆積物を添加する。他の対照堆積物は天然物質を用いた場合の成長を検査するためにセルロース(4g/l、DP500型、Wolff Walstrode社製)を含むか、或いはバックグラウンド成長及び接種物中のDSの減少を測定するために炭素源を添加することなく堆積される。

【0025】

【表1】

ASTM	G 22による栄養塩溶液の組成
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.7 g
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.7 g
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.7 g
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1.0 g
NaCl	0.005 g
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.002 g
ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.002 g
MnSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	0.001 g
蒸留H <sub>2</sub> O	1000.0 ml

水に不溶である部分(重合体又は重合体の残渣、バイオマス及び接種物)のDS含量を測定するためにフラスコの全部の内容物を遠心分離し、0.05M磷酸塩緩衝液で一度洗浄し、不溶性残渣を少なくとも48時間80℃で乾燥する。バイオマス及び純粋な接種物は平行して行われるフラスコ中で測定される。これらの測定量を差し引くことにより重合体残渣の部分が計算できる。

【0026】バイオマスを測定するために、フラスコの全部の内容物を同様な方法で処理する。これにはLumac-3M社により開発されたアデノシン三リン酸(ATP)を測定する方法の変法が使用される：試薬(Lumac)を添加して10分間後に33%の水酸化テトラブチルアンモニウム溶液2.5mlが添加される。これに

よりバイオマス全体から30秒以内にATPが完全に遊離される。この時間以後にLumac社により指示されたデータに従って慣用のルシフェリン／ルシフェラーゼ反応によりATP含量が測定できる。ATP含量と乾燥物との相関を得るために、前もってATP/DS比が測定されているKl. planticolaの24時間培養物も測定される。

【0027】本発明の定義において高度に堆肥化し得ると記載し得る試料は、上記の条件下で重合体上に最大2週間以内に少なくとも30mg/lのバイオマスの成長を可能とするものである。

【0028】本発明の定義において堆肥化し得ない試料は、上記の条件下で最大2週間以内に最高5mg/lし

かバイオマスの成長を可能としないものである。

【0029】多数の本発明による堆肥化し得る生成物の中で、1,500ないし3,000の平均分子量(Mn、OH価の測定により確認される)を有するヒドロキシ末端脂肪酸エステルから形成され、好適にはアジピン酸及びブタンジオール及び／又はヘキサジオールから製造することができる75重量%ないし85重量%のエステルセグメント、及びビス(ヒドロキシフェニル)アルカン、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、又は1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) - 3,3,5-トリメチルシクロヘキサンのようなビス(ヒドロキシフェニル)シクロアルカンのようなジフェノール及びカーボネート供与体から製造できる15重量%ないし25重量%のカーボネートセグメントから成るコポリ(エステルカーボネート)が特に適当である。

【0030】本発明に従って使用できるヒドロキシ末端脂肪酸エステルのOH価はピリジン中で無水酢酸によりアセチル化し、NaOHを用いて発生する酢酸及び過剰の無水物を逆滴定することにより測定できる。

【0031】これらのコポリエステルカーボネートは新規である。

【0032】従って本発明のもう一つの目的は、1,500ないし3,000の平均分子量(Mn、OH価の測定により確認される)を有するヒドロキシ末端脂肪酸エステルから形成され、好適にはアジピン酸及びブタンジオール-1,4及び／又はヘキサジオール-1,6から製造することができる75重量%ないし85重量%のエステルセグメント、及びビス(ヒドロキシフェニル)アルカン、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、又は1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) - 3,3,5-トリメチルシクロヘキサンのようなビス(ヒドロキシフェニル)シクロアルカンのようなジフェノール、及びカーボネート供与体から製造できる15重量%ないし25重量%のカーボネートセグメントから成ることを特徴とするコポリエステルカーボネートの製造である。

【0033】これらの本発明によるコポリ(エステルカーボネート)の初期縮合物は、例えば触媒量の塩基を助剤としたヒドロキシ末端オリゴエステルとポリカーボネートとのエステル交換により既知の方法(ドイツ特許DE3,529,984)で製造される。本発明によるコポリ(エステルカーボネート)の縮合は例えばホモポリカーボネートに用いられるような同様に周知の界面法により実施することができる。

【0034】多数の本発明による堆肥化し得る生成物の中で、600ないし2,000の平均分子量(酸価を測定することにより確認される)を有する多価、好適には二価の脂環式又は脂肪酸、好適にはアジピン酸又はセバチン酸のような、好適には直鎖状脂肪酸カルボン酸及び多価、好適には二価の脂環式又は脂肪酸、好適にはシク

ロヘキサジメタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール-1,3、ブタンジオール-1,4、ペンタンジオール-1,5及び／又はヘキサジオール-1,6のような、好適には直鎖状アルコールから形成されたカルボキシル末端脂肪酸エステルから形成されたエステルセグメント、及び脂肪酸及び／又は脂環式ジイソシアネート、好適にはヘキサメチレンジイソシアネートから、随意多価イソシアネートと混合して、例えば熔融体中で製造できることを特徴とするコポリ(エステルアミド)が特に適当である。イソシアネートそれ自身の代わりに、イソシアネートの可逆的に開裂可能な誘導体(例えば低級モノアルコールとのウレタン)のようなイソシアネートを放出し得る適当な化合物を使用することもできる。

【0035】従って本発明の更なる目的は、600ないし2,000の平均分子量(酸価を測定することにより確認された)を有する多価、好適には二価の脂環式又は脂肪酸、好適にはアジピン酸又はセバチン酸のような、好適には直鎖状脂肪酸カルボン酸及び多価、好適には二価の脂環式又は脂肪酸、好適にはシクロヘキサジメタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール-1,3、ブタンジオール-1,4、ペンタンジオール-1,5及び／又はヘキサジオール-1,6のような、好適には直鎖状アルコールから製造されるカルボキシル末端脂肪酸エステルから形成されたエステルセグメント及び脂肪酸及び／又は脂環式ジイソシアネート、好適にはヘキサメチレンジイソシアネートから、随意多価イソシアネートと混合して、例えば熔融体中で製造できる、コポリ(エステルアミド)の製造である。

【0036】イソシアネートそれ自身の代わりに、イソシアネートの可逆的に開裂可能な誘導体(例えば低級モノアルコールとのウレタン)のようなイソシアネートを放出し得る適当な化合物を使用することもできる。

【0037】本発明による堆肥化し得る熱可塑的に加工可能な合成物質及び新規ポリ(エステルカーボネート)又はポリ(エステルアミド)それ自身の両者は必要に応じ、可塑剤、衝撃耐性のための改質剤、防炎剤、疎水化剤、造核剤及び／又は他の薬剤のような慣用の添加剤を加えて処理することができるが、その際、堆肥化し得る材料の堆肥化性を損なうことのないよう注意を払わなければならない。

【0038】本発明による堆肥化し得る熱可塑的に加工可能な合成物質及び新規ポリ(エステルカーボネート)又はポリ(エステルアミド)それ自身の両者は単独で又は上記の添加剤を加えて、慣用の充填剤で充填することができるが、その際、堆肥化し得る材料の堆肥化性を損なうことのないよう注意を払わなければならない。

【0039】本発明による共重合体は例えばフィルムとして加工することができ、及びごみ袋又は牛乳パックとして一層都合良く使用できる。それらは又は使用後に堆

肥化し得る成形体を成形するために通常の方法で射出成形することができる。

【0040】新規ポリ(エステルカーボネート)は例えば既知の方法でフィルムとして注型成形することができる。そして新規ポリ(エステルアミド)は例えば墓灯(grave light)の覆いとして、ハンドルのグリップとして又はホースの接続部として使用できる任意の成形体に射出成形することができる。

【0041】本発明による新規ポリ(エステルアミド)は軟質発泡体として成形することができる。これらは堆肥化し得る絶縁材料又は充填材料として、例えば梱包の目的に有利に使用することができる。

【0042】従って本発明のもう一つの対象は本発明による共重合体、コポリエステルカーボネート或いはコポリエステルアミドから製造されたフィルム、熱成形品、成形体及び発泡体である。

#### 【0043】

##### 【実施例】

##### 実施例1

5:6のモル比でエチレングリコール及びアジピン酸から形成され、123の酸価を有する100.3gのオリゴエステルを窒素雰囲気中で200℃に加熱する。発生したCO<sub>2</sub>が揮散できるような方式で、これに19.1gのヘキサメチレンジイソシアネートを添加する。添加が終了した後、混合物を更に15分間攪拌し、沈着物を適当な形状に成形して冷却する。

【0044】 $\eta_{rel} = 1.188$ の相対粘度(m-クレゾールの0.5%溶液)を有し、150℃ないし160℃で射出成形体に成形可能な材料が得られる。

【0045】前述のような条件下での2週間後のバイオマスの成長は152mg/lに達した。同一条件下での質量損失は84重量%に達した。

##### 【0046】実施例2

シクロヘキサン-1,4-ジメタノール及びアジピン酸から形成され、76.1の酸価(KOH/メタノール滴定により測定)を有する132.7gのオリゴエステルの熔融物を窒素雰囲気中で攪拌しながら、発生したCO<sub>2</sub>が容易に揮散できるような方式で15.4gのヘキサメチレンジイソシアネートを滴下して加える。総てのイソシアネートが添加された時点で、更に60分間攪拌を行い、沈着物を皿状に成形する。

【0047】ポリエステルアミドは38.6℃(第一加熱時)又は32.8℃(第二加熱時)の二次転移温度及び夫々97℃及び93℃(第一/第二加熱時;総ての値はDSCによる)の微結晶熔融温度及び400℃以上の分解温度(TGA)を有する固体状白色物質として得られる。相対粘度は1.148(m-クレゾール中0.5%)である。

##### 【0048】実施例3

アジピン酸、トリメチロールプロパン及びエチレングリ

コール(モル比6:1:3.5)から形成され、111.1の酸価(KOH/メタノール滴定により測定)を有するオリゴエステル70.2gを熔融状態で11.8gのヘキサメチレンジイソシアネートと反応させる。軟質で無色の連続気泡発泡が得られる。

##### 【0049】実施例4

ヘキサンジオール-1,6及びアジピン酸から形成され、85.5の酸価(KOH/メタノール滴定により測定)を有するオリゴエステル157.5g、及びヘキサメチレンジイソシアネートと第三ブタノールを反応させることにより得られた38.5gのヘキサメチレン-1,6-ビス(tert-ブチルウレタン)とを、発生する二酸化炭素及び第三ブタノールが容易に逃散できるような方式で窒素雰囲気中で加熱する。温度が200℃に達した時に60分間攪拌を継続し、そして沈着物を皿状に成形する。

【0050】ポリ(エステルアミド)は20℃の二次転移温度及び135℃の微結晶熔融温度(総ての値はDSCによる)の微結晶熔融温度並びに400℃以上の分解温度(空気中でのTGA)を有する固体状物質として得られる。

##### 【0051】実施例5a

アジピン酸及びヘキサンジオールから形成され54のOH価(無水酢酸法により測定)を有するオリゴエステル3.6kg、及び15.3kgのクロロベンゼンに $\eta_{rel} = 1.57$ (ジクロロメタン中0.5%)を有する0.9kgのビスフェノールポリカーボネート及び0.0018kgのジナトリウムビスフェノレートAを添加し、還流下に8時間攪拌し、次いで放冷する。

##### 【0052】実施例5b

実施例5aから得られた溶液13.5kgに1.5kgの45%苛性ソーダ溶液、17.1kgの水及び37.0kgのジクロロメタンを添加し、攪拌しながら0.552kgのホスゲンを混合物中に導入する。ホスゲンを総て導入した後、5.4mlのN-エチルピペリジンを添加し、1時間攪拌を行う。必要に応じ、この攪拌の際に溶液を最高91のクロロベンゼン及び最高201のジクロロメタンで希釈しなければならない。攪拌後溶液を酸性とし、水で電解質がなくなるまで洗浄する。乾燥は一軸スクリーン押出機を用いて230℃及び50rpmで行われる。

【0053】 $\eta_{rel} = 1.89$ の相対粘度(ジクロロメタンの0.5%溶液)を有する無色の物質が得られる。上記の条件下で2週間後のバイオマスの成長は274mg/lに達する。同一条件下での質量の損失は4週間以内に37重量%に達する。

##### 【0054】実施例6a

アジピン酸及びヘキサンジオールから形成され54のOH価(無水酢酸法により測定)を有するオリゴエステル120g及び425gのクロロベンゼンに、1,1-ビ



ス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンから形成され、 $\eta_{rel} = 1.29$ の相対粘度(ジクロメタンの0.5%溶液)を有する30gのポリカーボネート及び0.025gのジナトリウムビスフェノレートAを添加し、還流下に8時間攪拌し、次いで溶剤を除去する。

【0055】実施例6b

実施例6aから得られた生成物50.0gに500mlのジクロメタン及び200mlの水に溶解した8.0gの水酸化ナトリウムの溶液を添加し、攪拌しながら混合物中に5.8gのホスゲンを導入する。ホスゲンを総て導入した後、0.06mlのN-エチルピペリジンを添加し、1時間攪拌を行う。

【0056】攪拌後、溶液を酸性とし、水で中性となるまで洗浄し、乾燥して蒸発させる。 $\eta_{rel} = 1.91$ の相対粘度(ジクロメタンの0.5%溶液)を有する無色の物質が得られる。

【0057】本発明の主たる特徴及び態様は以下の通りである。

【0058】1. 30℃ないし200℃の間の熔融範囲を有する脂肪族エステルから形成された部分的に結晶性の軟質セグメント及び無定形の硬質セグメントから成り、軟質セグメントが合計量に対して70重量%ないし95重量%の割合を占める共重合体であって、該重合体は15,000ないし1,000,000の平均分子量

( $M_w$ 、標準試料としてポリスチレンを用いたm-クレゾール中でのゲルクロマトグラフィーにより測定)を有し、及び該共重合体1gを6.8のpH値を有する25\*

\* 0mlのASTM栄養塩溶液に入れ、園芸の堆肥の抽出物2mlを接種し、空気を導入しながら37℃で220rpmで振盪すると最高2週間以内に少なくとも30mg/lのバイオマスを生じることを特徴とする、堆肥化し得る熱可塑的に加工可能な共重合体。

【0059】2. 40℃ないし120℃の間の熔融範囲を有し、及び/又は25,000ないし400,000の平均分子量を有する、上記1に記載の共重合体。

【0060】3. 軟質セグメントが75重量%ないし85重量%の割合を占める、上記1に記載の共重合体。

【0061】4. 1,500ないし3,000の平均分子量( $M_n$ 、OH価の測定により確認される)を有するヒドロキシ末端脂肪族エステルから形成された75重量%ないし85重量%のエステルセグメント、及びジフェノール及びカーボネート供与体から製造できる15重量%ないし25重量%のカーボネートセグメントから成ることを特徴とするコポリエステルカーボネート。

【0062】5. 600ないし2,000の平均分子量(酸価を測定することにより確認される)を有する多価の脂環式又は脂肪族カルボン酸及び多価の脂環式又は脂肪族アルコールから製造されたカルボキシル末端脂肪族エステルから形成されたエステルセグメント及び脂肪族及び/又は脂環式ジイソシアネートから随意多価イソシアネートとの混合物中で製造できることを特徴とするコポリエステルアミド。

6. 上記1ないし5に記載の物質から製造されたフィルム、熱成形品、成形体及び発泡体。

フロントページの続き

(72)発明者 ラルフ・テイマーマン  
ドイツ連邦共和国デー4150クレーフエル  
ト・シヤイブラーシュトラッセ81

(72)発明者 ハンスーゲオルク・ラスト  
ドイツ連邦共和国デー5060ベルギツシユー  
グラートバツハ2・ロメルシヤイダーヘー  
エ10